

LASER THERMAL TRANSFER RECORDING SHEET AND LASER THERMAL RECORDING METHOD

Patent number: JP2001315447
Publication date: 2001-11-13
Inventor: YOSHINARI SHINICHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: B41M5/40; B41M5/26
- european:
Application number: JP20000139647 20000512
Priority number(s): JP20000139647 20000512

Abstract of JP2001315447

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laser thermal transfer recording material, in which entirely or nearly entirely neither change of the coloring matters in an image due to the dissolution and sublimation of photothermal converting coloring matter at laser recording nor lowering of image quality nor lowering of recording sensitivity nor the like occurs. **SOLUTION:** In the thermal transfer sheet, in which at least a photothermal converting layer and an image forming layer are provided on a support, the photothermal converting layer has an absorption in the infrared region of the wave length of 760 to 1,300 nm and substantially no absorption in the visible region of the wave length of 400 to 780 nm. As the photothermal converting layer having the above characteristics, the photothermal converting layer containing fine particles of ITO (tin doped antimony oxide) and/or ATO (antimony doped tin oxide) or the like is preferably employed.

.....
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/40		B 4 1 M 5/26	F 2 H 1 1 1
5/26			Q
			H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-139647 (P2000-139647)

(22) 出願日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 吉成 伸一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H111 AA17 AA26 AA35 BA07 BA35
BA55 BA61 CA04 CA25 CA30
CA45

(54) 【発明の名称】 レーザー熱転写記録シートおよびレーザー熱転写記録方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザー記録時に光熱変換色素の分解や昇華すること起因する画像の色素の変化、画質の低下、記録感度の低下等が全く乃至殆どないレーザー熱転写記録材料の提供。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する熱転写シートにおいて、該光熱変換層が波長760nm～1300nmの近赤外線領域に吸収を有し、かつ、波長400nm～780nmの可視領域に実質的に吸収を有しないことを特徴とするレーザー熱転写記録シートである。この特性を有する光熱変換層としては、ITO (錫ドーパ酸化アンチモン) 及び/またはATO (アンチモンドープ酸化錫) 等の微粒子が含有された光熱変換層が好適に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有するレーザー熱転写記録シートにおいて、該光熱変換層が波長760nm～1300nmの近赤外線領域に吸収を有し、かつ、波長400nm～780nmの可視領域に実質的に吸収を有しないことを特徴とするレーザー熱転写記録シート。

【請求項2】 前記光熱変換層に波長760nm～1300nmの近赤外線領域に吸収を有し、かつ、波長400nm～780nmの可視領域に実質的に吸収を有しない平均粒径が20～100nmの微粒子を含有することを特徴とする請求項1に記載のレーザー熱転写記録シート。

【請求項3】 前記微粒子が、ITO（錫ドープ酸化アンチモン）及び／またはATO（アンチモンドープ酸化錫）であることを特徴とする請求項2に記載のレーザー熱転写記録シート。

【請求項4】 前記画像形成層は、前記有機顔料と、軟化点が40～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体とを、それぞれ30～70質量%、および70～30質量%含み、その膜厚が0.2～1.5μmの範囲にあることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のレーザー熱転写記録シート。

【請求項5】 支持体上に少なくともクッション層と受像層とを有し、前記支持体が空隙を有する受像シートと、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のレーザー熱転写記録シートと、を組み合わせることを特徴とするレーザー熱転写記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー光を用いて高解像度の画像を形成する画像形成方法に用いるレーザー熱転写記録シート及びこのレーザー熱転写記録シートを用いたレーザー熱転写記録方法に関する。特に、本発明は、レーザー光が発する高熱に起因する転写画像の色相の変化、画質の低下を防止するのに好適なレーザー熱転写記録シート及びこのレーザー熱転写記録シートを用いるレーザー熱転写記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料として、支持体上に、光熱変換材料を含み、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層と、着色材が分散された画像形成層と、をこの順に設けられた熱転写シートが知られている。該熱光熱変換材料としては、近赤外線吸収染料が用いられている。レーザー熱転写記録時にはこれらの熱転写シートと受像層とを積層した状態で画像用にレーザーを照射して、受像シートに画像を転写する方法が採られる。

【0003】 この場合、光熱変換層がレーザー光の発する高温により光熱変換層の一部が分解し、これが受像シ

ート側に転写されるため、画像の色相が変化することがあった。そこで、特開平8-267943号公報では、光熱変換層と画像形成層との間に剥離層を設けて光熱変換層の転写を防止することが提案されている。この方法では、光熱変換層と画像形成層との間に剥離層が介在するため、光熱変換層と画像形成層との間の熱伝導が不充分となり感度が低下すること、及び支持体上に3層設けることになるため、転写シートの製造コストが高くなる問題がある。

【0004】 また、特開平11-321137号公報、特開平11-348438号公報、特開2000-33780号公報では、光熱変換層のバインダー樹脂の耐熱性を向上させ、得られる画像の色相変化を防止することが提案されている。しかしながら、レーザー光の発する高温により昇華する近赤外線吸収染料に起因する画像の色相変化を防止するには充分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、レーザー記録においても近赤外線吸収剤による画像色相の変化がなく、画質、感度にも優れた画像を形成することができるレーザー熱転写記録シート及びレーザー熱転写記録方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題は以下のレーザー熱転写記録シートによって解決される。

(1) 支持体上に、少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有するレーザー熱転写記録シートにおいて、該光熱変換層が波長760nm～1300nmの近赤外線領域に吸収を有し、かつ、波長400nm～780nmの可視領域に実質的に吸収を有しないことを特徴とするレーザー熱転写記録シートである。

(2) 前記光熱変換層に波長760nm～1300nmの近赤外線領域に吸収を有し、かつ、波長400nm～780nmの可視領域に実質的に吸収を有しない平均粒径が20～100nmの微粒子を含有することを特徴とする前記(2)に記載のレーザー熱転写記録シートである。

(3) 前記微粒子が、ITO（錫ドープ酸化アンチモン）及び／またはATO（アンチモンドープ酸化錫）であることを特徴とする前記(2)に記載のレーザー熱転写記録シートである。

(4) 前記画像形成層は、前記有機顔料と、軟化点が40～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体とを、それぞれ30～70質量%、および70～30質量%含み、その膜厚が0.2～1.5μmの範囲にあることを特徴とする前記(1)乃至前記(3)のいずれかに記載のレーザー熱転写記録シートである。また、上記課題は以下のレーザー熱転写記録方法によって解決される。

(5) 支持体上に少なくともクッション層と受像層と

を有し、前記支持体が空隙を有する受像シートと、前記(1)乃至前記(4)のいずれかに記載のレーザー熱転写記録シートと、を組み合わせることを特徴とするレーザー熱転写記録方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、詳細に説明する。本発明にかかるレーザー熱転写記録シート(以下、単に熱転写シートという)は、支持体上に、少なくとも光熱変換層と画像形成層を有する。

【0008】《熱転写シート》

<支持体>支持体としては、寸法安定性がよく、画像形成の際の熱に耐えるものなら何でもよい。具体的にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン-2,6-ナフタレン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリロ共重合体等の剛性樹脂材料を挙げることができる。なかでも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。

【0009】また、レーザ光を支持体側から照射して画像を形成するのであれば、この支持体は透明であることが好ましい。また、レーザ光を画像形成層側から照射して画像を形成するのであれば、支持体は特に透明である必要はない。

【0010】支持体は、被転写材料との密着性を上げるために、クッション性を有していてもよく、その場合、低弾性率を有する材料、またはゴム弾性を有する材料を使用するのがよい。具体的には、天然ゴム、アクリレートゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ネオプレン(登録商標)ゴム、クロロスルホンエーテッドポリエチレン、エピクロルヒドリン、EPDM、ウレタネラストマー等のエラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリブテン、耐高衝撃性ABS樹脂、ポリウレタン、ABS樹脂、アセテート、セルロースアセテート、アミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ニトロセルロース、ポリスチレン、エポキシ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル、耐衝撃性アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の内の、弾性率の小さな樹脂を挙げることができる。これらの低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料は支持体のベース材料中に配合してもよい。また、ポリノルボルネンやポリブタジエンユニットとポリスチレンユニットとが複合化されたスチレン系ハイブリッドポリマー等の形状記憶樹脂を使用

してもよい。

【0011】支持体の厚さには、特に制約はないが、通常2~300 μm 、しくは5~200 μm である。クッション性を有する支持体の厚みは、使用する樹脂あるいはエラストマーの種類、密着の際の吸引力、マット材の粒径、マット材の使用量等のように様々な因子によって相違するので一概に決定することはできないが、通常10~100 μm である。

【0012】また、支持体の光熱変換層が設けられる側の反対側に、走行安定性、耐熱性、帯電防止等の機能を付与するバックコート層を設けてもよい。バックコート層は、ニトロセルロース等の樹脂を溶媒中に溶解したバックコート層用塗布液や、バインダー樹脂と20~30 μm の微粒子を溶媒中に溶解、または分散させることによって得られるバックコート層用塗布液を、支持体の表面に塗布して形成される。

【0013】<画像形成層>

(着色材)本発明は溶解式熱転写方式で用いられる熱転写シートに関するものである。また、画像形成層とは、加熱時に熔融もしくは軟化して被転写材料に転写される層を意味する。通常、画像形成層に含まれる着色材としては、顔料または染料が挙げられる。顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる。本発明では、画像形成層に含まれる着色材には公知のもの使用可能であるが、特に融点が高い、あるいは耐熱性が高い有機顔料を使用することで、画像形成層に耐熱性を付加することができる。これにより、記録時にレーザ光が発する高熱で有機顔料が熱分解するのを抑制し、光学濃度の低下や、色相の劣化を防止することができる。

【0014】本発明では、融点が高い有機顔料として融点310℃以上の有機顔料を使用することができる。融点が310℃以上の有機顔料としては、イソインドリノン環を含む化合物、ベンズイミダロン環基を含む化合物等が挙げられる。また、画像形成層中の有機顔料の含有量は、30質量%~70質量%であることが好ましい。更に好ましくは30質量%~60質量%である。画像形成中の有機顔料の含有量を増やせば光学濃度を高めることができる。しかし、有機顔料の含有量が70質量%を超えると、画像形成層の表面に生じる摩擦力が大きくなってしまふ。この摩擦力ため、記録時に、熱転写シートのずれや、画像形成層の表面の剥離等を起こし、搬送性が悪くなる。この観点から、含有量が少なくとも光学濃度が比較的高い、着色力の大きな有機顔料を使用するのがよい。具体的には、ベンズイミダズロン基を含むジスアゾ系化合物等が好ましい。

【0015】本発明にかかる熱転写シートは、画像形成層中に有機顔料を2種以上含んでもよい。この場合、融点が310℃以上の有機顔料を2種以上含んでもよいし、融点が310未満の有機顔料を含んでもよい。

もよい。融点が310℃以上の有機顔料と、融点が310℃未満の有機顔料を含む場合、有機顔料全体中の、融点が310℃以上の有機顔料の量は、75質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上である。

【0016】(結合剤)本発明にかかる画像形成層に用いることができる結合剤としては、熱溶融性物質、熱軟化性物質、熱可塑性樹脂を挙げることができる。熱溶融性物質は、通常、柳本MJP-2型を用いて測定した融点が40～150℃の範囲内にある固体または半固体の物質である。

【0017】熱溶融性物質の具体例としては、例えば、カルナバロウ、木ロウ、オウリキュリーロウおよびエスパロウ等の植物ロウ；蜜ロウ、昆虫ロウ、セラックロウおよび鯨ロウ等の動物ロウ；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックスおよび酸ワックス等の石油ロウ；ならびにモンタンロウ、オゾケライトおよびセレシン等の鉱物ロウ等のワックス類を挙げることができ、さらにこれらのワックス類などの他に、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸およびベヘン酸等の高級脂肪酸；パルミチルアルコール、ステアシルアルコール、ベヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリスルアルコールおよびエイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリスル、ステアリン酸セチルおよびステアリン酸ミリスル等の高級脂肪酸エステル；アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドおよびアミドワックス等のアミド類；ならびにステアリルアミン、ベヘニルアミンおよびパルミチルアミン等の高級アミン類が挙げられ、これらを単独で用いてもよいし併用してもよい。

【0018】熱軟化性物質の具体例としては、植物ロウ、動物ロウ、石油ロウおよび鉱物ロウ等のワックス類を挙げることができ、さらにこれらのワックス類の他に、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類および高級アミン類などが挙げられる。

【0019】(非晶質有機高分子重合体)また、軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体も好ましい。このような非晶質有機高分子重合体としては、例えばポリビニルブチラル樹脂、ブチラル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アミノスチレン等のスチレンおよびその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類およびメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 α -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸

エステルおよびアクリル酸、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸およびマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

【0020】熱可塑性樹脂としては、エチレン系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、アイオノマー樹脂および石油系樹脂等の樹脂類；天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴムおよびクロロプレンゴムなどのエラストマー類；エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂および水添ロジン等のロジン誘導体；ならびにフェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂および芳香族系炭化水素樹脂等の軟化点50～150℃の高分子化合物などを挙げることができる。

【0021】これらの結合剤のうち、軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体を使用することが好ましい。画像形成層中の非晶質有機高分子重合体の含有量は好ましくは30～70質量%、更に好ましくは40～60質量%である。

【0022】画像形成層は、さらに、上述の成分の外に、界面活性剤、無機あるいは有機微粒子(金属粉、シリカゲル等)、オイル類(アミニ油、鉱油等)などを含有してもよい。黒色の画像を得る場合を除き、画像記録に用いる光源の波長を吸収する物質を含有することで、転写に必要なエネルギーを少なくできる。光源の波長を吸収する物質としては、顔料、染料のいずれでも構わないが、カラー画像を得る場合には、画像記録に半導体レーザー等の赤外線的光源を使用して、可視部に吸収の少なく、光源の波長の吸収の大きい染料を使用することが、色再現上好ましい。近赤外線染料の例としては、特開平3-103476号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0023】(マット材)画像形成層にはマット材を添加することができる。支持体がクッション性を有する場合、または粗面化処理をしていない、後述するクッション層が支持体上に設けられている場合には、画像形成層にマット材を添加して、その表面を粗面化することが好ましい。マット材としては、無機微粒子や有機微粒子を挙げることができる。この無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素等の金属塩、カオリン、クレイ、タルク、亜鉛華、鉛白、ジークライト、石英、ケイソウ土、パーライト、ベントナイト、雲母、合成雲母などが挙げられる。有機微粒子とし

ては、フッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、スチレン-アクリル共重合体樹脂粒子、シリコン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

【0024】また、画像転写時に、熱転写シートと被転写材料と重ね合わせて加圧、あるいは加熱加圧する際に、その圧力によって潰れてしまうマット材を熱転写シートに含有させれば、支持体にクッション性を持たせたりクッション層を設けなくても、同様の効果を奏することができる。

【0025】加圧時に潰れるようなマット材としては、ゴム弾性を有する材料により形成された微粒子を挙げることができる。具体的には、アクリレートゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ネオブレンゴム、クロロスルホネーテッドポリエチレン、エピクロロヒドリン、EPDM等のエラストマー等を挙げることができる。また、加熱加圧により潰れるようなマット材としては、パラフィンワックス、密蝋、油分の大きいワックス、低分子量成分の大きいワックス等の低硬度ワックスからなる微粒子を使用することができる。このワックス微粒子により粗面化された熱転写シートは、微粒子を形成するワックスの熔融開始温度より10℃以上低い温度で形成することにより製造することができる。

【0026】マット材の粒径は、通常、0.3~30μmであり、好ましくは0.5~20μmであり、添加量は0.1~100mg/m²である。

【0027】画像形成層の層厚は、通常、0.1~3μmの範囲内にあり、好ましくは0.2~1.5μmの範囲内にある。

【0028】(光熱変換層)

【0029】本発明において、光熱変換層は波長760nm~1300nmの近赤外線領域に吸収を有し、かつ、波長400nm~780nmの可視領域に実質的に吸収を有しない特性を有する。したがって、光熱変換層は、近赤外線領域の波長のレーザー光の吸収を持ち、光熱変換層としての機能を有すると共に波長400nm~780nmの可視領域に実質的に吸収を有しないので、光熱変換層自体実質的に透明性を有する。

【0030】また、前記のような光熱変換層を形成するためには、光熱変換層に波長760nm~1300nmの近赤外線領域に吸収を有し、かつ、波長400nm~780nmの可視領域に実質的に吸収を有しない微粒子を含有することが好ましい。また、この微粒子以外に、光熱変換層に使用されるバインダー樹脂等の他の成分により形成される被膜自体が透明性を有することが好ましい。

【0031】前記微粒子には、ITO(錫ドーブ酸化ア

ンチモン)及び/またはATO(アンチモンドープ酸化錫)等が挙げられ、これらの微粒子の平均粒径は、20nm~200nmでることが好ましい。平均粒径が20nm未満の微粒子の実質的に製造困難であり、平均粒径が200nmを超えると、微粒子の透明性が低下、すなわち波長400nm~780nmの可視領域に実質的に吸収を有することになり、本発明の光熱変換層には好ましくない。

【0032】また、光熱変換層には、ITO(錫ドーブ酸化アンチモン)及び/またはATO(アンチモンドープ酸化錫)等の微粒子の含有量は、近赤外線領域(波長約760nm~2500nm)における最大吸収濃度での光熱変換層の吸光度が0.5以上になるように調製するのが好ましい。なお、光熱変換層には、ITO(錫ドーブ酸化アンチモン)及び/またはATO(アンチモンドープ酸化錫)等の微粒子の他に本発明の効果を損なわない範囲で公知の光熱変換色素を配合しても構わない。

【0033】前記微粒子と併用可能な光熱変換色素としては、インドレニン系色素、ポリメチン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン染料、ニトロソ化合物およびその金属錯塩、チオールニッケル塩、トリアリルメタン系色素、インモニウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系染料、アントラセン系色素、アズレン系色素等を挙げることができる。具体的には、特開昭62-7388号公報、同63-264395号公報、同63-319191号公報、同64-33547号公報、特開平1-160683号公報、同1-280750号公報、同1-293342号公報、同2-2064号公報、同2-2074号公報、同3-26593号公報、同3-30991号公報、同3-30992号公報、同3-34891号公報、同3-36093号公報、同3-36094号公報、同3-36095号公報、同3-42281号公報、同3-63185号公報、同3-97589号公報、同3-97590号公報、同3-97591号公報、同3-103476号公報、同3-124488号公報、同3-132391号公報、同4-140191号公報、同4-161382号公報、同4-169289号公報、同4-169290号公報、同4-173290号公報、同4-173291号公報、同5-32058号公報、同5-201140号公報、同5-221164号公報、同5-338358号公報、同6-24143号公報、同6-32069号公報、同6-115263号公報、同6-210987号公報、同6-255271号公報、同6-309695号公報、同7-101171号公報、同7-149049号公報、同7-172059号公報、同7-195830号公報、同9-58143号公報、同9-80763号公報、同10-207065号公報、同10-268512号公報、同11-95026号公報、または同11

ー302610号公報に記載の化合物群を挙げることができる。また、光熱変換層は2種以上の赤外吸収色素を含有することができる。

【0034】光熱変換層の層厚は、0.05~10 μ mの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.1~5 μ mの範囲内である。

【0035】光熱変換層におけるバインダーとしては、ガラス転移点が高く、熱伝導率の高い樹脂、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、アミド系樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、アラミド等の一般的な耐熱性樹脂を使用することができる。これらの中でも、ポリビニルアルコールは光熱変換層の飛散が起りにくいので特に好ましい。

【0036】＜クッション層＞支持体と光熱変換層との間にはクッション層を設けることができる。寸法安定性が要求される場合、あるいは低弾性率の材料を使用する場合には、支持体にクッション性を付与するよりも、クッション性を有しない支持体上にクッション層を設けるのが好ましい。クッション層の材料としては、クッション性の支持体を形成するための材料として挙げたものが使用できる。

【0037】クッション層の厚みは、通常10~100 μ mが好ましい。しかし、これに限定されず、使用する樹脂あるいはエラストマーの種類、密着の際の吸引力、マット材の粒計、マット材の使用量等の様々な因子を考慮して適宜決定するのが好ましい。

【0038】クッション層の形成方法としては、各種溶媒に溶解もしくはラテックス状にして分散したものをブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等の塗布方法、押出ラミネーション法貼り合せ等によって形成することができる。

【0039】クッション層を設けることで密着性は向上するが、真空密着を行なう際の減圧に要する時間にはあまり変化がない。かえって、あまり急激な減圧は空気溜りの発生を誘発する。密着性を十分に確保すると共に真空密着に要する時間を短縮するには、熱転写シートを粗面化することが好ましい。

【0040】熱転写シートを粗面化するには、あらかじめクッション層の表面を粗面化処理し、その後光熱変換層および画像形成層を設ける方法、または、熱転写シートの表面にマット材を含有させる方法等を挙げることができる。粗面化の程度は、クッション層の弾性、膜厚、加圧力（真空度）、および熱転写シートの表面粗さ、マット材の粒径、添加量によって決めるのが好ましい。クッション層表面の粗面化では、クッション層を形成する素材にもよるが、表面粗さRaが0.3~10 μ mの範

囲が好ましい。熱転写シートの表面を粗面化する場合もほぼ同様である。

【0041】（飛散防止）レーザー等の高密度エネルギーを光源として使用する場合、上記光熱変換層が光エネルギーを急激に吸収することで発生した熱によって、光熱変換物質またはバインダーが飛散することを防ぐために、飛散防止層を設けてもよい。飛散防止層としては、薄膜で光熱変換層の飛散を抑制することのできる強度と、光熱変換層で発生した熱を画像形成層まで速やかに熱伝達することができる、熱伝導率の高い素材からなることが好ましい。飛散防止層としては、光熱変換層のバインダーと同様に一般的な耐熱性樹脂等により形成されるが、中でもポリビニルアルコールは飛散防止の効果が大きく、水に溶解して塗布することが可能であり、画像形成層と光熱変換層との混合が少なく好ましい。また、熱転写シートの支持体側から光を照射する場合、飛散防止層は不透明でもよく、アルミ等の金属蒸着膜も飛散防止効果がある。飛散防止層の膜厚は、薄い程感度が高く、厚い程飛散防止の効果があるが、一般的に0.05~1.0 μ mである。

【0042】＜熱転写シートの製造＞この発明の熱転写シートを製造するには、まず、各層を形成する上記の成分を加熱しながら混合するか、あるいは溶媒に分散ないし溶解して、各層形成用塗布液を調製する。そして、これらの塗布液を支持体の表面に順次塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥し、目的の熱転写シートを得ることができる。

【0043】塗布液を調製するための溶媒としては、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロフォルム、トリクロルエチレン等の塩素系溶剤などを挙げることができる。

【0044】塗布法には、従来から公知のグラビアロールによる塗布法、押し出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。

【0045】画像形成層は、支持体の表面の全面あるいは一部の表面に単色の着色材を含有する層として形成されてもよいし、また、バインダーとイエロー色素とを有するイエロー画像形成層、バインダーとマゼンタ色素とを含有するマゼンタ画像形成層、およびバインダーとシアン色素とを含有するシアン画像形成層が、平面方向に沿って一定の繰り返しで、支持体の表面の全面あるいは一部の表面に形成されていてもよい。また、これらの各色の画像形成層を積層してもよい。

【0046】なお、熱転写シートには、パーフォレーシ

ョンを形成したり、あるいは色層の異なる区域の位置を検出するための検知マーク等を設けることによって、使用時の便を図ることができる。

【0047】《受像シート》本発明にかかる受像シートは、支持体上に少なくとも受像層とクッション層とを有する構成をとる。必要によって支持体と受像層の間に、剥離層、中間層の何れかを有していてもよい。また、受像層とは反対面に、バック層を有することも搬送性等の点で好ましい。またこれらの層とは別に帯電防止層を設けたり、又は上記各層に帯電防止剤を添加することも好ましい。

【0048】＜支持体＞支持体としては、通常、プラスチックシート、紙、金属シート、ガラスシート等のようなシート状の基材を用いる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等のシートが使用されるが、特にポリエチレンテレフタレートシートが好ましい。また、紙としては印刷本紙、コート紙等を用いることができる。受像シートの基材の厚さは通常10～400 μ mであり、25～200 μ mであることが好ましい。更に、本発明にかかる支持体としては、内部に気泡等の空隙を有する白色材料がクッション性、画像の視認性等の点で好ましく、特に発泡PET、発泡ポリエステル支持体は機械特性の点でも好ましい。基材の表面は、受像層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0049】＜受像層＞受像層は有機重合体バインダーを主体として形成される層である。バインダーは熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度（T_g）が90℃より低いポリマーであることが好ましい。このために、受像層に可塑剤を添加することも可能である。また、受像層バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐために、そのT_gが30℃以上であることが好ましい。受像層のバインダーポリマーとしては、レーザー記録時の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させる点で、画像形成層のバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマ

ーを用いることが特に好ましい。

【0050】受像層の厚みは0.3～7 μ m、好ましくは0.7～4 μ mであり、0.3 μ m以下の場合、印刷本紙への再転写の際に膜強度が不足し破れ易い。厚すぎると、本紙再転写後の画像の光沢が増し、印刷物への近似性が低下する。

【0051】＜クッション層＞クッション層は受像層に応力が増えられた際に変形しやすい層であり、レーザー熱転写時に画像形成層と受像層の密着性を向上させ、画質を向上させる効果を有する。また、記録時、熱転写シートと受像シートの間に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として画像白ヌケ欠陥サイズを小さくする効果も有する。更に、いったん画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上させたり、また被転写物の光沢を低下させることにより、印刷物との近似性も向上させる効果も持たせることができる。

【0052】クッション性を付与するためには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料あるいは加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂を用いればよい。

【0053】弾性率としては、室温で10～1500MPa、特に好ましくは30～500MPaの範囲にあることが好ましい。また、ゴム等の異物をめり込ませるためには、JIS K2530で定められた針入度（25℃、100g、5秒）が10以上であることが好ましい。また、クッション層のガラス転移温度は80℃以下、好ましくは25℃以下である。これらの物性、例えば、T_gを調節するために可塑剤をポリマーバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

【0054】クッション層のバインダーとして用いられる具体的な材料としては、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0055】クッション層の厚みは使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常3～100 μ m、好ましくは10～52 μ mである。

【0056】受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷本紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み0.1～2 μ m程度で設けることも好ましい。この剥離層は、受像層塗布時の塗布溶剤のバリアーとしての機能を持つことが好ましい。

【0057】上述の受像シートの構成は支持体、クッション層、受像層となっている例を示したが、場合によっては受像層がクッション層を兼ね、支持体／クッション性受像層、あるいは支持体／下塗り層／クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷紙への再転写が可能のようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合印刷紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。受像層を兼ねたクッション層の厚みは5～100 μ m、好ましくは10～40 μ mである。

【0058】受像層上に一旦画像を形成した後、印刷紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成する多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機ポリマー、c) 光重合開始剤、および必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組合せを挙げることができる。上記の多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル（例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）が用いられる。

【0059】有機ポリマーとしては前記受像層形成用ポリマーが挙げられる。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が、層中の0.1～20質量%の割合で用いられる。

【0060】上記各層中には必要に応じて各種添加剤を加えることができる。例えば、受像支持体のバック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化ケイ素、PMMA粒子等によるマット剤を添加することは、記録装置内での搬送性を良好させる点で好ましい。これらの添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種類についてはその目的により一概には規定できないが、例えば、マット剤の場合、平均粒径0.5～10 μ mの粒子を層中、0.5～80%程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が23℃、相対湿度50%の条件で $10^{12}\Omega$ 以下、より好ましくは $10^9\Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

【0061】《画像形成用積層体》本発明の熱転写シートと受像シートとからなる画像形成用積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写シートの画像形成層側と受像シートの受像側（受像層側）とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は160℃以下、もしくは130℃以下が好ましい。

【0062】画像形成用積層体を得る別の方法として、

真空密着法も好適に用いられる。真空引き用のサクシオン孔が設けられたドラムの上に先ず受像シートを巻き付け、次いでその受像面よりややサイズの大きな熱転写シートを、スクイーズローラで空気を均一に押し出しながら受像シートに真空密着させる方法である。

【0063】また別の方法としては、金属ドラムの上に受像シートを引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写シートを同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法もある。これらの方法の中で、ヒートローラ等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点で、真空密着法が特に好ましい。

【0064】次に、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法の一例を説明する。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法では、熱転写シートの画像形成層の表面に受像シートを積層した画像形成用積層体を用意し、その積層体の表面にレーザ光を画像様に時系列的に照射し、その後受像シートと熱転写シートとを剥離させることにより、画像形成層のレーザ光被照射領域が転写した受像シートを得る。熱転写シートと受像シートの接合は、レーザ光照射操作の直前に行なってもよい。このレーザ光照射操作は、通常、画像形成用積層体の受像シート側を、記録ドラム（内部に真空形成機構を有し、表面に多数の微小の開口部を有する回転ドラム）の表面に真空引きにより密着させ、その状態で外側、すなわち熱転写シート側よりレーザ光を照射させることによって行なわれる。レーザ光の照射はドラムの幅方向に往復するように走査し、その照射操作中はドラムを一定の角速度で回転させる。

【0065】レーザ光としては、アルゴンイオンレーザ光、ヘリウムネオンレーザ光、ヘリウムカドミウムレーザ光などのガスレーザ光、YAGレーザ光などの固体レーザ光、半導体レーザ、色素レーザ光、エキシマレーザ光などの直接的なレーザ光が利用される。あるいは、これらのレーザ光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光なども用いることができる。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法においては、出力パワーや変調のしやすさなどを考慮すると、半導体レーザを用いることが好ましい。また、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法では、レーザ光は、光熱変換層上でのビーム径が5～50 μ m（特に6～30 μ m）の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は1m/秒以上（特に3m/秒以上）とすることが好ましい。

【0066】本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法は、黒色マスクの製造、あるいは単色画像の形成に利用することができるが、また多色画像の形成にも有利に利用することができる。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法で、多色画像を形成するためには、例えば互いに異なる色の色剤を含む画像形成層を有する画像形成用積層体を独立に三種（三色）あるいは四種（四色）

製造し、それぞれについて、色分解フィルタによる画像に基づくデジタル信号に従うレーザ光照射と、それに続く画像記録転写シートと受像シートの引きはがし操作を行ない、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成し、ついでそれぞれの色分解画像を、別に用意した印刷本紙などの実際の支持体もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させる方法が利用できる。

【0067】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を説明する

・Noveparn Yellow P-HG (PY180クラリアント ジャパン (株) 製)

	12.9部
・非晶質高分子重合体 ポリビニルブチラール	7.1部
(軟化点: 58℃ エスレックBL-SH 積水化学工業 (株) 製)	
・分散助剤	0.6部
(ソルスパス20000 ICIジャパン (株) 製)	
・n-プロピルアルコール	79.4部
・3mmφガラスビーズ (分散メディア)	

【0069】2) 画像形成用塗布液の調製

形成層用塗布液を調製した。

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して画像

・顔料分散液	11.2部
・非晶質有機高分子重合体 ポリビニルブチラール	0.3部
(軟化点: 58℃ エスレックBL-SH 積水化学工業 (株) 製)	
・超淡色ロジンエステル	0.2部
(KE311 荒川化学工業 (株) 製)	
・ベヘニン酸 (NAA-222S 日本油脂 (株) 製)	0.2部
・フッ素系界面活性剤	0.1部
(メガファックF-177P 大日本インキ化学工業 (株) 製)	
・メチルエチルケトン (MEK)	17.6部
・n-プロピルアルコール	70.4部

【0070】3) 光熱変換層用塗布液の調製

変換層用塗布液を調製した。

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して光熱

・光熱変換材料	1.8部
微粒子 (NanoTek AT0 シーアイ化成 (株) 製)	
・ポリイミド	9.1部
(リカコートSN-20 新日本理化 (株) 製)	
・フッ素系界面活性剤	0.1部
(メガファックF-177P 大日本インキ化学工業 (株) 製)	
・n-メチル-2-ピロリドン	41.5部
・メチルエチルケトン (MEK)	40.2部

【0071】前記の微粒子 (NanoTek AT0 シーアイ化成 (株) 製) の吸収特性を図1に示す。

【0072】4) 熱転写シートの作製

支持体に厚さ75μmのポリエチレンテレフタレート (PET) 上に光熱変換層用塗布液をスピンコートによって塗布し、乾燥した。このとき、乾燥膜の波長830nmにおける吸光度が1.50になるように乾燥膜厚を調整した。また、作製した光熱変換層上に、画像形成層用塗布液をスピンコーターによって乾燥膜厚が0.3μmとなるように調整しながら塗布、乾燥し、画像形成層

が、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、部は質量部を示す。

【0068】【実施例】
《熱転写シートの作製》

1) 顔料分散液の調製

下記の材料を、ペイントシェーカー (株) 東洋精機製作所) に混入し、3時間分散を行なって平均粒子径が約300nmの顔料分散液を作製した。

を形成した。画像形成層中に含まれる有機顔料の含有量は、46.5質量%であり、非晶質高分子重合体の含有量は35.2質量%であった。

【0073】【実施例2】光熱変換用塗布液における光熱変換材料としての微粒子 (NanoTek AT0 シーアイ化成 (株) 製) の代わりに微粒子 (NanoTek IT0 シーアイ化成 (株) 製) を用いた他は、実施例1と同様にして熱転写シートを作製した。微粒子 (NanoTek AT0 シーアイ化成 (株) 製) の吸収特性を図2に示す。

【0074】【比較例1】光熱変換用塗布液を下記の組

成にした他は、実施例1と同様にして熱転写シートを作製した。

- ・NK-014 0.5部
(近赤吸収色素 日本感光色素(株)製)
- ・ポリイミド 9.1部
(リカコートSN-20 新日本理化(株)製)
- ・フッ素系界面活性剤 0.1部
(メガファックF-177P 大日本インキ化学工業(株)製)
- ・n-メチル-2-ピロリドン 41.5部
- ・メチルエチルケトン(MEK) 48.8部

【0075】《受像シートの作製》下記の組成を有するクッション性中間層用塗布液、及び受像層用塗布液を調製した。

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 15.1部
(ソルバインCL2 日信化学(株)製)
- ・パラプレックスG40 16.9部
(CP. HALL COMPANY製)
- ・フッ素系界面活性剤 0.5部
(メガファックF176PF 大日本インキ化学工業(株)製)
- ・メチルエチルケトン(MEK) 51.3部
- ・トルエン 13.7部
- ・ジメチルホルムアルデヒド 2.5部

【0077】2) 受像層用塗布液の調製
下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して受像

- ・ポリビニルブチラール 7.9部
(エスレックBL-SH 積水化学工業(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 22.8部
- ・MFG 20.9部
- ・メタノール 48.3部

【0078】3) 受像シートの形成
空隙を有する支持体(PET発泡ベース 商品名:ルミラーE58L 東レ(株)製)上に、上記クッション性中間層用塗布液を乾燥膜厚が18 μ mになるようにスピコータによって塗布し、乾燥させて、クッション性中間層を形成した。次いで、形成したクッション性中間層上に、前記受像層用塗布液をスピコータによって乾燥膜厚が2 μ mになるように塗布し、乾燥させて、受像層を形成し、受像シートを得た。

【0079】《画像記録》実施例1、実施例2で得られた熱転写シートと、前記受像シートとをTCP1080(大日本スクリーン製造(株)製)によって記録を行なった。ドラム上に熱転写シートの画像形成層と、受像シートの受像層がそれぞれ対面するように、真空吸着によって固定し、波長830nmのレーザー光(熱転写シートの支持体表面での照射エネルギーが300mJ/cm²)で記録を行なった。レーザー記録を行なったのち、熱転写シートを受像シートから引き剥がし、記録サンプルを得た。

【0080】《評価》

1) 色相
上記のように熱転写し剥離した後の受像シートに形成さ

【0076】1) クッション性中間層用塗布液の調製
下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合してクッション性中間層用塗布液を調製した。

装用塗布液を調製した。

れた画像の色相と、レーザー照射前の画像形成層の色相との比較を目視にて行ない色相の変化の違いを下記のように評価した。

- ◎ 色相の変化全くなし
- 色相の変化ほとんどなし
- △ 色相の変化ややあり
- × 色相の変化あり
- ×× 色相の変化多し

2) 画質

記録された画像のシャープネスをもって画質を評価した。

- ◎ 画質優良
- 画質良好
- △ 画質やや良好
- × 画質やや不良
- ×× 画質不良

【0081】3) 記録感度

- ◎ 感度優良
- 感度良好
- △ 感度やや良好
- × 感度やや不良
- ×× 感度不良

評価結果を表1に示す。

【表1】

	色相	画質	記録感度
実施例1	◎	○	○
実施例2	◎	○	○
比較例1	×	△	△

【0082】表1から実施例のレーザー熱転写記録材料は、色相の変化がなく、画質が良好で記録感度も優れている。

【0083】

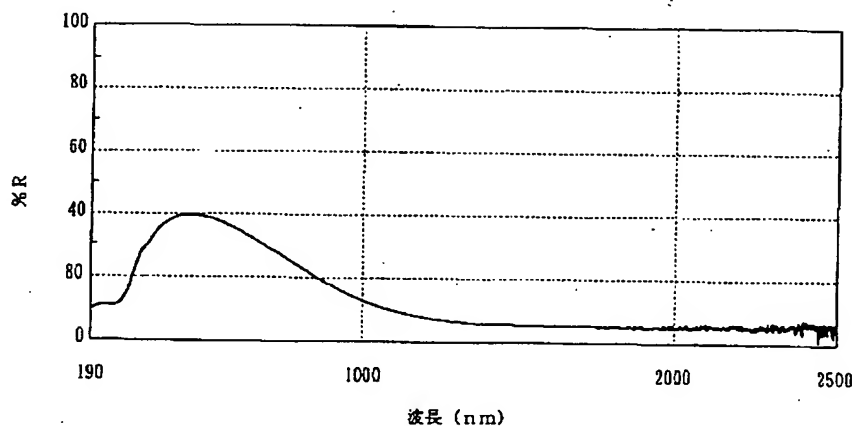
【発明の効果】本発明のレーザー熱転写記録材料及びこれを用いたレーザー熱転写記録によれば、レーザー記録時に光熱変換色素の分解や昇華すること起因する画像の色素の変化、画質の低下、記録感度の低下等が全く乃至殆どない。

【図面の簡単な説明】

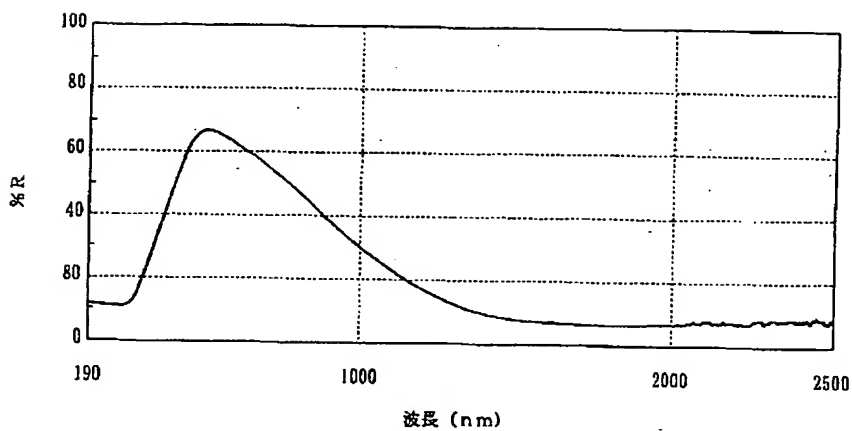
【図1】 実施例1の光熱変換層に用いられた微粒子の吸収特性を示すグラフである。

【図2】 実施例2の光熱変換層で用いられた微粒子の吸収特性を示すグラフである。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.